

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-228840

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	PMT			
A 4 7 J 36/02		B 9453-4B		
37/06	3 2 1			

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平6-21431  
 (22)出願日 平成6年(1994)2月18日

(71)出願人 000000206  
 宇部興産株式会社  
 山口県宇部市西本町1丁目12番32号  
 (72)発明者 小島 弘  
 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
 興産株式会社内  
 (72)発明者 高井 邦男  
 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
 興産株式会社内  
 (72)発明者 古田 隆  
 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
 興産株式会社内

(54)【発明の名称】 耐食品汚染性塗料

(57)【要約】

【目的】耐熱性、硬度及び耐食品汚染性に優れた塗料を提供する。

【構成】テトラアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、コロイダルシリカ、金属硝酸塩、シリコーン系架橋剤、及び無機充填材が溶媒に溶解又は分散された塗料。

(2)

特開平7-228840

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】式  $(R^2)_n \cdot Si(OR^1)_4$ 、

(式中、 $R^2$  及び  $R^1$  は炭素数1～4のアルキル基であり、 $n$ は1～3の整数である。)で示されるアルキルシリケート、

式  $Si(OR^1)_4$ 、

(式中、 $R^1$  は炭素数1～4のアルキル基である。)で示されるシリケート、コロイダルシリカ、アルカリ金属又はアルカリ土金属の硝酸塩、シリコーン系架橋剤、及び無機充填材が溶剤に溶解又は分散されている耐食品汚染性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高い硬度を有すると共に、食品の焦げつきあるいはしみが強固に付着することのない塗膜を形成することができる塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】電子レンジ、ホットプレートのような食品の加熱調理器の内壁あるいは表面には、耐熱性塗料から形成される塗膜が一般に施されている。この塗膜には、調理用の器具と接触しても引っかき傷がつかないような高い硬度が要求されると同時に、食品の調理によって発生する焦げつきあるいはしみが強固に付着しないこと、いわゆるセルフクリーニング性が必要とされている。

【0003】耐熱性と共にセルフクリーニング性を有する塗膜を形成する塗料としては、有機ケイ素重合体を一成分として含有する塗料あるいは塗膜が数多く提案されている。例えば、特開平2-282636号公報には、下層がポリチタノカルボシランからなり、上層がフッ素樹脂からなる塗膜が開示されている。また、特開平3-45666号公報には、ポリボロシロキサン、フッ素樹脂、二硫化モリブデンのような硫化物、及びガラス粉末からなる塗料が記載されている。

【0004】耐熱性に加えて高い硬度を有する塗膜を形成する塗料についても、有機ケイ素重合体を一成分として含有する塗料が種々提案されている。例えば、特開平4-91177号公報には、ポリメタロカルボシラン、シリコーン樹脂、無機充填材、及びチタン、ジルコニウム、アルミニウムのような金属のアルコキシドが有機溶剤に分散又は溶解された塗料が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】食品の加熱調理器に施される塗膜には、耐熱性、高い硬度及び耐食品汚染性をすべて備えていることが望まれている。上記したようにこれらの要望を個別に満足する塗膜を形成する塗料は提案されているが、同時にすべての特性を満足する塗膜あるいは塗料はないのが現状である。本発明の目的は上記の三つの特性を同時に満足する塗膜を形成することができる塗料を提供することにある。

2

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、

式  $(R^2)_n \cdot Si(OR^1)_4$ 、

(式中、 $R^2$  及び  $R^1$  は炭素数1～4のアルキル基であり、 $n$ は1～3の整数である。)で示されるアルキルシリケート、

式  $Si(OR^1)_4$ 、

(式中、 $R^1$  は炭素数1～4のアルキル基である。)で示されるシリケート、コロイダルシリカ、アルカリ金属又はアルカリ土金属の硝酸塩、シリコーン系架橋剤、及び無機充填材が溶剤に溶解又は分散されている耐食品汚染性塗料が提供される。

【0007】アルキルシリケートの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリブチルエトキシシランが挙げられる。

【0008】シリケートの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン及びテトラブトキシシランが挙げられる。シリケートの使用割合は、アルキルシリケート100重量部当たり、5～50重量部であることが好ましい。シリケートの使用割合が過度に少ない場合、逆に過度に多い場合のいずれも、塗膜の形成が困難になり、塗膜が形成されたとしても塗膜にピンホールが発生しやすくなる。

【0009】シリケートとアルキルシリケートとの組合せについては特別の制限はないが、入手の容易さ、及び形成される塗膜の性能の面から、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシランのようなアルキルトリアルコキシシランと、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシランのようなモノアルキルトリアルコキシシランとの組合せが好ましく採用されうる。

【0010】コロイダルシリカの使用割合はアルキルシリケート100重量部当たり、5～50重量部であることが好ましい。コロイダルシリカの使用割合が過度に少ないと塗膜形成時の収縮に起因する塗膜の割れが生じやすくなり、その使用割合を過度に多くしても割れ防止機能に差異は認められないようになる。

【0011】アルカリ金属又はアルカリ土金属の硝酸塩(以下において両者を総称して「金属硝酸塩」という言うことがある。)の具体例としては、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸バリウムが挙げられる。金属硝酸塩の使用割合は、アルキルシリケート100重量部当たり、5～50重量部

3

であることが好ましい。金属硝酸塩の使用割合が過度に少ないと、塗膜の耐食品汚染性が低下するようになり、その使用割合を過去に多くしても、塗膜の耐食品汚染性はより改善されることはなく、逆に塗膜の物理的特性が低下するようになる。

【0012】シリコン系架橋剤とは、ポリシロキサン<sup>10</sup>の側鎖に水酸基、ビニル基のような官能基、エステル基を有する重合体である。シリコン系架橋剤の平均分子量は通常200~1000である。シリコン系架橋剤の使用割合は、アルキルアルコキシシラン100重量部<sup>10</sup>当たり、2~25重量部であることが好ましい。架橋剤の使用割合が過度に少ないと塗膜の耐食品汚染性が低下するようになり、その使用割合が過度に多くしても、塗膜の耐食品汚染性はより改善されることはなく、逆に塗膜の物理的特性が低下するようになる。

【0013】無機充填材の具体例としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ケイ素の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、ホウ化物、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛のホウ酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩が挙げられる。

【0014】無機充填材の使用割合は、アルキルアルコキシシラン100重量部当たり、10~100重量部であることが好ましい。無機充填材の使用割合が過度に少ないと被塗装材への塗膜の密着性あるいは塗膜の硬度が低下するようになり、その使用割合を過度に多くすると塗膜の可撓性が低下するようになる。

【0015】上記の塗膜形成成分を溶解又は分散させる溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールのような炭素数1~6の脂肪族アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのような脂肪族ケトンが挙げられる。溶剤の使用割合は、塗膜形成成分の種類及び使用割合によって種々異なるが、本発明の開示に従って当業者が適宜決定することができ、一例を挙げると塗膜形成成分100重量部当たり、50~200重量部である。

【0016】本発明の塗料は、溶媒に塗膜形成成分を任意の順序で溶解又は分散させることによって調製することができる。本発明の塗料は、金属基材、あるいはセラミックス、耐化レンガのような非金属基材に、刷毛塗り、ロールコート、スプレー、浸漬などのそれ自体公知の手段で塗布され、ついで乾燥され、焼き付けされる。塗料の塗布量は20~100g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。塗布量が過度に小さいと塗膜にピンホールが発生しやすくなり、塗布量が過度に大きいと塗膜が高温下あるいは冷熱サイクルに曝される際に塗膜にクラックが生

(3)

特開平7-228840

4

じやすくなる。

【0017】焼き付け温度は150℃以上、特に200~400℃であることが好ましい。焼き付け温度が過度に低いと塗料成分の硬化が十分に起こらず、塗膜の強度が低くなると共に耐衝撃性が低下するようになる。焼き付け温度を過度に高くすると、特別の加熱装置を必要とするようになる。なお、塗料の塗装後に被塗装物が150℃以上の使用環境に置かれる場合には、焼き付け工程を省略することも可能である。

【0018】

【実施例】以下に実施例を示す。塗膜の硬度はJIS #5400によって測定し、その耐食品汚染性は、塗膜上にラードを乗せ300℃に1時間加熱した後の焦げつき及びしみの有無を肉眼で観察し、以下の判定基準に従って認定した。

良：まったく観察されない。

可：一部に観察される。

不可：顕著に観察される。

なお、以下において「部」はすべて「重量部」を示す。

【0019】実施例1

メチルトリメトキシシラン100部、テトラエトキシシラン25部、コロイダルシリカ25部、硝酸ナトリウム25部、側鎖にビニル基を有するポリシロキサン12.5部、及び炭化ケイ素粉末50部をプロパノール75部に溶解及び分散させて、塗料を調製した。

【0020】この塗料をアルミニウム基材表面に塗布し、150℃で20分間予備乾燥させた後、250℃で20分間焼き付けて、膜厚約15μmの塗膜を形成させた。得られた塗膜の硬度は7Hであり、耐食品汚染性は「良」であった。

【0021】実施例2

焼き付け温度を300℃に変えた以外は実施例1を繰り返した。得られた塗膜の硬度は9Hであり、耐食品汚染性は「良」であった。

【0022】実施例3

メチルトリメトキシシランに代えてジメチルジメトキシシラン100を使用した以外は実施例1を繰り返した。得られた塗膜の硬度は7Hであり、耐食品汚染性は「良~可」であった。

【0023】実施例4

テトラエトキシシランに代えてテトラブトキシシラン25部を使用した以外は実施例1を繰り返した。得られた塗膜の硬度は7Hであり、耐食品汚染性は「良~可」であった。

【0024】実施例5

硝酸ナトリウムに代えて硝酸マグネシウム25部を使用した以外は実施例1を繰り返した。得られた塗膜の硬度は7Hであり、耐食品汚染性は「可」であった。